

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



in. Cr.

Serial No. 09/104,565

Filed: 06/25/98

Atty Docket No.: MOAR:068

B1

Deutsche Kl.: 451, 17/00

②

③

④

⑤

⑥

⑦

Offenlegungsschrift 1 960 430

Aktenzeichen: P 19 60 430.9

Anmeldetag: 2. Dezember 1969

Offenlegungstag: 15. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

⑧

Unionspriorität

⑨

Datum: —

⑩

Land: —

⑪

Aktenzeichen: —

⑫

Bezeichnung:

Anwendung von mikroverkapselten Pflanzenschutz- und sonstigen Schädlingsbekämpfungsmitteln

⑬

Zusatz zu: —

⑭

Ausscheidung aus: —

⑮

Anmelder:

Erz- und Kohleflotation GmbH, 4630 Bochum

Vertreter: —

⑯

Als Erfinder benannt:

Siebel, Joseph, Dr. rer. nat., 4630 Bochum

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Anwendung von mikroverkapselten Pflanzenschutz- und sonstigen Schädlingsbekämpfungsmitteln

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Wirkstoffen des Pflanzenschutz- und sonstigen allgemeinen Schädlingsbekämpfungssektors, die nach der bekannten Konzentrierungstechnik in solche feinkörnige Mikro kapseln als allseitig umhüllende Formulierungshilfsstoffe eingeschlossen werden, daß eine langzeitige dosierte Wirkstoffabgabe über die Dampfphase erfolgen kann. Die Technik der Herstellung von Mikro kapseln, wobei die Erzeugung des Wandmaterials in Form kleinster Tröpfchen in einer entsprechenden Suspension oder Emulsion über die Bildung eines Dreiphasensystems erfolgt und die einzukapselnde Phase durch die verfestigte Wandphase eingehüllt wird, ist grundsätzlich bekannt. Die Kapselgrößen können von einigen Mikron bis zu mehreren Millimetern variiert werden, wobei die Kapselwände als lückenlose Hüllen zu verstehen sind. Als Wandmaterial stehen zahlreiche Polymere natürlichen und synthetischen Ursprungs zur Verfügung, so daß die Kapsel eigenschaften den jeweiligen Wirkstoffen und Erfordernissen angepaßt werden können.

Es ist seit längerem bekannt, als Träger bzw. Formulierungsstoffe zur Einschließung von flüchtigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, insbesondere Insektiziden organische Produkte anzuwenden. Insbesondere sind dazu mit mehr oder weniger Erfolg makromolekulare Kunststoffe verschiedenster Art vorgeschlagen worden. Vom Anwendungsziel her können dabei zwei Gruppen unterschieden werden a) polymere Trägermaterialien, in denen sehr flüchtige d.h. Wirkstoffe mit relativ hohen Dampfdrücken eingearbeitet sind und die in Gasform verzögert und dosiert über längere Zeit abgegeben werden sollen. Diese über die Dampfphase sich verbreitenden Stoffe wirken

als insektizide Atemgift oder auch als Repellents bzw. Attractants.

b) Einschlüsse in Kunstharzen oder ähnlichen Produkten von meistens festen Wirkstoffen mit geringer Flüchtigkeit, die praktisch als Kontakt- oder Fraßgifte wirken, wobei diese Trägerstoffe meistens nur eine verteilende bzw. ein gegen Regenwasserauslaugung oder Abwaschung schützende Funktion haben. Von der stofflichen Seite her bleiben in diesem Zusammenhang bekannte "offene" Absorbentien bzw. Adsorbentien außer Betracht, wie z.B. insektizide Zubereitungen von mineralischen Stäuben oder Granulaten, die keine im Sinne der Erfindung nennenswerte Residualwirkung ausüben können. Bekannt geworden sind unter Verwendung von Polymeren folgende Formulierungstypen für Insektizide: 1.) Geformte Massen wie Folien, Filme, Bänder, Schäume, Tabletten, also räumlich größere Produkte und in Abgrenzung dazu 2.) feinkörnige Pulver bzw. Stäube mit Kornbereichen von unter ca. 0,1 mm. Diese sachliche Trennung in zwei Größenbereiche ist zum Verständnis der erreichbaren retardierenden Wirkung eingebrachter flüchtiger Wirkstoffe nach dem bisherigen Stande der Technik von Bedeutung. Weiterhin hat sich erst in jüngerer Zeit auf Grund von negativen Ergebnissen und zunächst unerklärlichen Verhaltensweisen herausgestellt, daß qualitativ unterschieden werden muß zwischen zwei Systemen, nämlich, ob die in die Kunststoffe eingebrachten Wirkstoffe eine Weichmacherfunktion haben oder nicht. Die Kombinationsauswahl Kunststoff-Wirkstoff mit Weichmachereffekt ist von der stofflichen Seite her sehr begrenzt. Diese sogenannte äußere Weichmacherwirkung erfolgt bekanntlich nur mit zwischen den polaren Gruppen eines thermoplastischen Kunststoffes und den polaren Gruppen eines Weichmachers, wobei sich stabile Solvathüllen bilden, wodurch die Weichmachermoleküle relativ stark vom Polymer festgehalten werden. Da die Festhaltung nicht zu stark, aber auch nicht zu schwach sein soll, ergibt sich sowohl hinsichtlich der Auswahlmöglichkeit des Kunststoffes als insbesondere auch hinsichtlich der interessanten Wirkstoffe mit entsprechender Weichmacherfunktion eine starke Stoffeinschränkung.

Praktisch brauchbar Lösungen auf der Basis von thermoplastischen Kunststoffen und einem weichmachenden Wirkstoff sind nach den deutschen Patentschriften 1 230 259 und 929 824 und in "Conference Report on Cotton Research and Control", Memphis, Tenn. vom 12.12.55 (9. Annual Report) bekannt geworden, wobei allerdings Anwendungen nur von geformten Massen vorgesehen werden können.

Dimethyl-dichlor-vinyl-Phosphat (DDVP) hat sich als flüssige Organophosphorverbindung als eine der wenigen Schädlingsbekämpfungsmittel mit brauchbarer äußerer Weichmachereigenschaft erwiesen. Außer der stofflichen Auswahlbeschränkung, die darin besteht, daß nur sehr wenige Schädlingsbekämpfungsmittel hinreichende Weichmachereigenschaften haben, ist auch die langzeitige Wirkstoffgabe von der Größe des Träger- bzw. Formkörpers abhängig. Da die Weichmachermoleküle nicht hauptvalenzmäßig an die Kunststoffkettenmoleküle gebunden sind und sie dazu neigen, in Richtung eines Konzentrationsgefälles, in diesem Falle zur Kunststoffoberfläche zu wandern, ist es verständlich, daß kompaktere Trägerkörper auch durch die Zuwanderungsverzögerung aus den tieferen Schichten einen größeren retardierenden Verdunstungseffekt erbringen. Unbefriedigende Verzögerungseffekte sind somit bei feinkörnigen Trägermaterialien, die hochflüchtige Wirkstoffe enthalten, zu erwarten. Ein weiterer Nachteil des "Weichmachersystems" liegt in dem relativ geringen einbringbaren Wirkstoffgehalt in der Kunststoffpräparation, der praktisch meistens unter 30 % liegt. Im Gegensatz zu sonstigen üblichen insektiziden Zubereitungen bei Feldanwendungen, wobei die vorgeschriebene Feinverteilung kleiner Mengen auf großen Flächen beachtet werden muß, liegen die Verhältnisse bei über die Gasphase langfristig wirkenden Stoffen anders. Hierbei sind höhere

Konzentrierungen nötig, weil auch absolut höhere Mengen benötigt werden. Es ist aber wirtschaftlicher, höher konzentrierte Trägermaterialien anzuwenden als eine entsprechend größere Menge mit niedriger Konzentration.

Mehr noch als bei den Weichmachersystemen treten die zu geringen Residualeffekte bei den sonstigen bekannt gewordenen feinkörnigen Kunststoff-Wirkstoffkonfektionierungen zutage, bei denen es sich um keine Solvathüllen-Molekülverbindungen, sondern lediglich um Einschlüsse handelt. Eine kontinuierliche dampfförmige Wirkstoffabgabe aus diesen Einschlußreservoirien ist praktisch nach dem bisherigen Stande der Herstellungstechnik nicht gegeben. Die Herstellung zu feinkörnigen Materialien dieser Art erfolgte durch Feinmahlung vorher erzeugter grobstückiger Produkte, wobei zwangsläufig die umhüllenden Umschließungsflächen angeschnitten bzw. verletzt wurden, so daß über offene Oberflächen, Poren usw. mehr oder weniger ungehemmte Entweichungsmöglichkeiten entstanden. Es ist somit festzustellen, daß im Gegensatz zu kompakteren Formmassen, wie Würfel, Zylinder usw. mit Wirkstoff getränkte und zwangsläufig durch Nachmahlung oberflächenstrukturell verletzte Pulvermaterialien nicht optimal eingesetzt werden konnten.

Auch im Schrifttum ist dieser Sachverhalt häufig nicht eindeutig und kritisch genug vermerkt worden. Die meisten scheinbaren Widersprüche ergaben sich in diesem Punkte, weil derartige feinkörnigen Trägerstoffe oft nicht mit hochflüchtigen, sondern mit Stoffen mit relativ niedrigen Dampfdrücken imprägniert wurden, wobei sich dann durch die Wandungen die bekannte langsame Migration zur Oberfläche mit entsprechender Sublimation auf den Oberflächen ergibt. Diese Stoffsysteme gehören aber nicht in die Kategorie der über die Gasphase schwer zu dosierenden Schädlingsbekämpfungsmittel. Sie können nur als Kontaktstoffe wirken. Ebenfalls fallen auch nicht zwar feinkörnige, aber vom Wirkstoff getrennt hergestellte offenporige Kunststoffprodukte in den Erfindungsbereich,

die die flüssigen Produkte wie ein Schwamm aufsaugen und die hochflüchtigen Stoffe selbstverständlich zu schnell entweichen lassen.

Die schweizerische Patentschrift 289 915 bzw. die indonesische franz. Patentschrift 1 022 969 beziehen sich auf die Herstellung von feinverteilten Schädlingsbekämpfungsmitteln, wobei aber keine Thermoplaste und auch keine Pestizide mit residualem Weichmachereffekt angewandt wurden. Es wurden keine hochflüchtigen Atemgift-Wirkstoffe, sondern lediglich langsam verdampfende Kontaktinsektizide in wärmehärtbare Harze als Einschlüsse eingearbeitet, wobei die Pulverherstellung durch nachträgliche Zerkleinerung erfolgte. Diese Präparation fällt prinzipiell in das Gebiet der bekannten "offenen" Stäubemittel (mit organischem Träger) und berührt nicht die in der Erfindung vorgesehene Herstellungsform.

Auch die in der US-Patentschrift 2 966 440 beschriebene Formulierung bezieht sich auf die Einbringung von wenig flüchtigen und damit unproblematischen Pestiziden in Harzen.

In der deutschen Patentschrift 975 608 sind aus Polyvinylchlorid (PVC) hergestellte Bänder und Folien beschrieben, die wenig flüchtige fungizide Holzschutzmittel enthalten. Gemäß der deutschen Patentschrift 830 429 werden poröse Harnstoff-Formaldehydharze mit flüchtigen Pestiziden getränkt, wobei aber keine langfristig verzögerte Abgabewirkung erzielt werden kann.

Die nach der schweiz. Patentschrift 340 371 vorgesehene pestizidhaltige wässrige Polyvinylacetatdispersion wird als Spritzlösung verwandt, wobei der Kunststoff lediglich als Haftmittel fungieren soll.

Das brit. Patent 599 237 sieht eine Imprägnierdispersion zur Präparation von Bettüchern vor, bestehend aus dem wenig flüchtigen DDT in einem thermoplastischen Kunststoff. Das in einem Überzugsfilm vorliegende Insektizid wirkt lediglich als Kontaktgift.

Ebenfalls keine pulverförmigen Formulierungen, sondern härtbare Überzüge auf Textilien sieht das brit. Patent 723 627 vor. Die Dispersion besteht aus lösungsmittelhaltigen aminoplastischen Harzen mit Wirkstoffen (Repellents, Attractants), die offensichtlich wenig flüchtig sind, da ihre Kontakt-Wirkung durch Wirkstoffkristallisation oder Ausschwitzung ermöglicht werden soll.

Ein vergleichbares Ziel wird auch gemäß dem brit. Patent 709 721 angestrebt, wobei ein Kontaktpestizid enthaltendes Anstrichmittel über filmartige Überzüge wirksam werden soll.

Nach dem belg. Patent 580 261 werden Streifen aus Cellulose bzw. Papier mit Kontaktinsektiziden wie Parathion, zur Aufhängung in Räumen präpariert. Das Rückhaltevermögen wäre nach diesem Verfahren für hochflüchtige Substanzen zu gering.

In "Chemie für Labor und Betrieb" 8 (1970) S. 378 ist ein Verfahren beschrieben, wonach poröse Streifen mit Dichlorvos (DDVP), das verdunstungsverzögernde Lösungsmittel enthält, getränkt werden, so daß auf diesem Wege eine allmähliche Wirkstoffverbreitung in Räumen erfolgt. Verfahren mit verdunstungsverzögernden chemischen Zusätzen in nicht pulverartigen Zubereitungen berühren nicht den Gegenstand der Erfindung.

Es ist somit festzustellen, daß im Gegensatz zur langzeitigen Anwendung von kompakten Massen (Streifen), Imprägnierungs- und Anstrichfilmen, die hochflüchtige Wirkstoffe enthalten, für

pulverförmig Zubereitungen keine wirkungsmäßig vergleichbare und brauchbare Lösung bekannt geworden ist.

Pulverförmige Zubereitungen sind aber ähnlich wie die konventionellen Formulierungen wegen der Feinverteilung der Stoffe auf den Schutzobjekten (Pflanzen usw.) in den meisten Fällen notwendig.

Die Mikrokapseln stellen insbesondere hinsichtlich der Langzeitabgabe von flüchtigen Substanzen in Abgrenzung zu den bekannten Materialien eine neue Formulierungsstoffkategorie dar. Der technische Fortschritt liegt darin, daß die pulverigen festen Lösungen nicht erst durch eine sekundär erfolgende Zerkleinerung gröberer getrennter Materialien mit der Gefahr der Porenbildung entstehen, sondern sofort im Zuge der Herstellung als lückenlose Wandungen gebildet werden. Die Wirkstoffabgabeverzögerung erfolgt auch nicht über ein Weichmachersystem, was bekanntlich betreffs der Stoffauswahl sehr starke Beschränkungen mit sich bringt. Die Anwendbarkeit ist unvergleichlich universeller.

Diese Mikrokapseln sind nicht zu verwechseln und in Vergleich zu ziehen mit anderen nicht nach dem Koazervierungsverfahren hergestellten Makrokapseln z.B. auf Gelatinebasis für medizinische Zwecke, deren kleinste Typen technisch nur unvergleichlich größer und nur mit solchen dicken Wandungen hergestellt werden können, daß praktisch eine genügende Gasdurchlässigkeit nicht gegeben ist.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur dosierten Wirkstoffabgabe von Schädlingsbekämpfungsmitteln über die Dampfphase, wobei solche festen oder flüssigen chemischen mikroverkapselten Wirkstoffe bevorzugt zur Anwendung kommen, die ohne den erfinderischen Formulierungseinsatz üblicherweise wegen ihrer hohen Dampfdrücke zu schnell verdunsten und die infolgedessen bisher nicht oder nur äußerst begrenzt bzw. unwirtschaftlich.

eingesetzt werden konnten. Die Erfindung eröffnet jedoch speziell Erweiterungen auf pulverfeine Zubereitungen, die bisher nur unzulänglich herstellbar waren und weiterhin gestattet sie diesbezügliche Einsatzmöglichkeiten für andere flüchtige Wirkstoffe, die bisher in einer anwendungstechnisch brauchbaren Weise nicht formuliert werden konnten.

Die Mikroverkapselungstechnik konnte neben bedeutenden Erfolgen auf den verschiedenen chemischen und pharmazeutischen Sektoren auf den Gebieten der Agrikulturchemie bzw. der Schädlingsbekämpfung praktisch keine größere Bedeutung finden. Bekannt geworden sind Verkapselungsversuche von biologisch wirkenden Mikroorganismen und von einigen wenigen Kontaktinsektiziden. In der deutschen Auslegeschrift 1 185 153 ist zwar auf die Mikroverkapselungsmöglichkeit von Schädlingsbekämpfungsmitteln hingewiesen worden, wobei aber die langsame Freisetzung der Wirkstoffe offensichtlich durch natürliche bzw. bakterielle Zersetzung der Kapselwandungen erfolgen soll. Zur Vermeidung von abschreckenden, von den Wirkstoffen ausgehenden Gerüchen sollen jedoch praktisch vollkommen undurchlässige Überzüge vorgesehen werden. Gemäß der deutschen Auslegeschrift 1 185 154 werden aus demselben Grunde geruchsundurchlässige Koazervathüllen für Rodentizide empfohlen. Anwendungen mit Einschlüssen von flüchtigen Wirkstoffen, die langfristig über die Gasphase selbsttätig abgegeben werden, sind weder auf dem Schädlingsbekämpfungssektor noch auf anderen Gebieten bekannt geworden. Sie lagen nicht nahe, da bisher die Freisetzung eingeschlossener vergleichbarer Stoffe durch Auflösung, Druck bzw. Erhitzung vorgesehen war. Der totale Schutz gegen äußere Einflüsse stand im Vordergrund. Es war daher überraschend, als gefunden wurde, wie technisch variabel durch Steuerung der Wanddicken, der Korngrößen und Auswahl der entsprechenden Polymere die gasförmige Abgabe flüchtiger Wirkstoffe gesteuert werden konnte. Die Herstellungsmöglichkeit von sehr feinen Kapselgrößen gestattet nicht nur Zubereitungen in Staubform, sondern auch in Spritzbrühform. Die Haftfähigkeit der Mikro kapseln auf Pflanzen ist überraschenderweise gut.

1960430

In den Anwendungsumfang des Verfahrens fallen insbesondere Stoffgruppen bzw. Einsatzgebiete:

Repellents (Insektenabschreckstoffe) wirken bekanntlich durch Geruchs- oder Reizwirkung auf Arthropoden abschreckend, ohne im allgemeinen die Schädlinge abzutöten. Sie konnten bisher im wesentlichen nur eine wirtschaftliche Bedeutung auf dem Human- und Veterinärsektor, sowie im Materialschutz erlangen. Die bekanntesten Wirkstoffe (vorwiegend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester u.a.) sind im allgemeinen leicht flüchtig und wirken nur über die Dampfphase. Es versteht sich, daß diese leicht flüchtigen Verbindungen daher nur eine äußerst geringe zeitliche Abwehrwirksamkeit haben können. Stoffe mit sehr niedrigen Dampfdrücken sind dagegen meistens unwirksam. Bei Applikationen in Hautsalben usw. werden Produkte mit Siedepunkten über 150°C bzw. sogar 200°C verwendet, um wenigstens einen Effekt von einigen Stunden zu erzielen. Abgesehen von einer weniger problematischen Anwendung in geschlossenen Räumen, sind bei Einsätzen im Freien nur langperiodische Wirkstoffabgaben sinnvoll. Das scheiterte aber bisher verständlicherweise aus wirtschaftlichen Gründen an den zu großen spezifischen Bedarfsmengen durch sinnlose Verdunstungsverluste, die sich nicht auf ein brauchbares, notwendiges Maß beschränken ließen. Die Anwendung der Mikroverkapselungstechnik eröffnet nicht nur für Freilandanwendungen reelle Möglichkeiten, sondern schafft auch für die bisherigen Hauptanwendungsgebiete interessante Verbesserungen: So können hierdurch ebenso Abwehrmittel gegen Insektenstiche, die auf der Haut oder auf der Kleidung aufgetragen oder zur Raumfreihaltung ausgesetzt oder nach dem Aerosolprinzip angewendet werden, wie in Imprägniermittelform als auch als Schutzmittel für Haustiere, zu einer verlängerten Wirksamkeit gebracht werden. Für diese Anwendungstechnik eignen sich sowohl natürliche wie synthetische Wirkstoffe, insbesondere seien z.B. folgende Substanzen genannt: Ätherische Öle wie Citronellöl, Nelkenöl, Thymianöl, Bergamottoöl, synthetische Produkte, wie z.B. Dimethylphthalat, Äthylhexandiol, Diäthyltoluamid, Benzoesäuredialkylamide, Hydroxyäthyl-octylsulfid.

Durch den Einsatz von Insektenanlockmitteln (Attractants) wodurch die Schädlinge zur Nahrung, zum Geschlechtspartner oder zur Eiablage herangezogen werden, wurde versucht, eine gezieltere Schädlingsbekämpfung betreiben zu können als mit den giftigen Kontakt- bzw. Fraßinsektiziden allein. Praktisch wurden diese Lockstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs meistens im Sinne von Ködermitteln eingesetzt, die den Weg zu den Fangfallen weisen. Die Geruchsintensität ist natürlich auch hierbei von ihrem Dampfdruck vorgegeben, so daß sich hinsichtlich der Verdunstungsgeschwindigkeit bei Anwendung im Freien ähnliche Probleme ergeben als bei den Repellents. Diesem Gebiet werden durch die Anwendung mikroverkapselter Produkte neue reelle Chancen eröffnet, die bisher nicht gegeben waren. Diese Produkte erlauben wegen ihrer feinen Korngröße auch eine Kopplung mit herkömmlichen Insektiziden. Da der chemische Attractantsreiz an eine kontinuierliche Wirkungsdauer gebunden ist und erlischt, sobald Unterbrechungen auftreten, war nach dem bisherigen Fallenverfahren diese Kontinuität zu wenig gegeben. Diese Fallen konnten nur in größeren Abständen aufgestellt werden, womit die Duftreichweite sehr begrenzt bleiben mußte. Bei der punktförmigen Ausstrahlung konnten keine gleichmäßigen Reizfelder aufgebaut werden, sondern es ergaben sich nur einzelne, mit größerem Radius abfallende Reizzentren, wobei die zeitliche Ungleichmäßigkeit durch die schnelle Verdunstungsgeschwindigkeit unterstützt wurde.

Die Beherrschung der optimalen Verdunstungsgeschwindigkeit und eine gute Verteilung durch geeignete Formulierungsmaßnahmen erwies sich für den wirtschaftlichen Einsatz von dampfförmigen oder in Dampfform gebrachten Mitteln, als eine der wichtigsten Voraussetzungen für einen Erfolg, die durch die Anwendung der Mikroverkapseltechnik gewährleistet wird. Von vielen interessierenden Stoffen dieses Gebietes (insbesondere natürliche oder synthetische Sexuallockstoffe), sind aus technischen oder preislichen Gründen oft nur sehr kleine Mengen verfügbar oder einsetzbar. In Anbetracht der notwendigen Flächenverteilung schafft die Mikroverkapselung als ideale Schutz-, Dosierungs- und Verteilungsformulierung erst

Die Voraussetzung für einen Erfolg. Es können bekannte Produkte verkapselt werden, wie z.B. Angelica-Samenöl, Korianderöl, Eugenol, Senföle, Aethylbenzylbutyrat, Benzaldehyd, Salicylaldehyd u.a.

Auch eine Reihe von Stoffen aus der Gruppe der meistens hochgiftigen Pflanzenschutz- und sonstigen Schädlingsbekämpfungsmittel (wie Insektizide, Fungizide, Nematizide, Akarizide, Rodentizide, Mittel gegen Gewächshaus- und Vorratsschädlinge, Bodenentseuchungsmittel, Herbizide) verfügen über eine genügend hohe Flüchtigkeit, so daß eine Wirkung über die Dampfphase auch im Freien eintreten könnte, wenn die praktischen Voraussetzungen gegeben wären, was aber in den seltensten Fällen bei bisher üblichen Formulierungen der Fall ist. Die Verdunstung ist entweder zu gering oder zu hoch bzw. in der Abgabe nicht gleichmäßig genug als daß sich eine hinreichende Dauerwirkung erzielen ließe.

Der Einsatz von flüssigen oder festen Begasungsmitteln mit sehr hohen Verdunstungsgeschwindigkeiten ist seit längerem bekannt, beschränkt sich im wesentlichen aber auf das Gebiet der Bodenentseuchung oder auf den Einsatz in geschlossenen Häusern, wobei die Mittel lose eingesetzt werden.

Von den leicht flüchtigen Insektiziden ist neben einigen Organophosphorverbindungen besonders Nikotin zu erwähnen, dessen hohe Atemgiftwirkung zwar lange bekannt ist, dessen Dauerwirkung jedoch wegen seiner Flüchtigkeit und Autoxydation so gering ist, so daß Anwendungen im Freien trotz vieler Bemühungen um eine Stabilisierung und Fixierung unbefriedigend bleiben. Das gilt sowohl für die freie Base als auch für die wasserlöslichen Salze. Zur Flüchtigkeitsverringering wurden als bindende Zusätze Harze, Fettsäuren, mineralische Adsorbentien u.a. versucht, allerdings mit unbefriedigendem Erfolg, weil solche Hilfsstoffe keine verdunstungsretardierend Systeme bilden können.

Ein besonderer Schwerpunkt mit neuen Anwendungsperspektiven ist in der Mikroverkapselung von Wirkstoffen zur Bodenentseuchung und des Vorratsschutzes erkannt worden. Diese sehr

flüchtigen Begasungsmitteln ließen sich bisher nicht durch feinkörnige bekannt Zubereitungen dosieren. Aus dieser Gruppe sind insbesondere bewährte Verbindungen wie z.B. Dichlorpropan, Dichlorpropen, Äthylendibromid, Äthylendichlorid, Dichlordiäthyläther, Methylisothiocyanat erwähnt.

Auch für das Gebiet der Fungizide ergeben sich bei Anwendung der gasdurchlässigen Mikro kapseln bedeutsame Fortschritte, obwohl hierbei die Verhältnisse etwas anders liegen als bei den Insektiziden. Da es hierbei demgegenüber mehr auf einen präventiven Dauerschutz ankommt, sind die Pflanzen durch die Schaffung einer möglichst homogenen Gasatmosphäre vor der Besiedlung von Pilzen zu schützen. Es ist aber gegenüber typischen Begasungsmitteln nicht nötig bzw. vorteilhaft, sehr flüchtige Abwehrsubstanzen vorzusehen. Die bisher in üblicher Form von Stäuben oder Spritzbrühen aufgebracht an sich sehr wirksamen Fungizide sind erheblich phytotoxisch. Diese negative Eigenschaft von massiven Pflanzenschädigungen durch freie Wirkstoffe kann durch die dosierte Abgabe in Gasform aus einem phytotoxisch ungefährlichen Mikro kapseldepot entscheidend gemildert werden. Als Wirkstoffe kommen z.B. Tetramethylthiuramdisulfid, Ester der Dithiocarbaminsäure und sonstige Schwefel-, Quecksilber- und Zinnverbindungen in Frage.

Die Anwendung von mikroverkapselten Produkten mit Wirkstoffabgaben über die Dampfphase durch gesteuerte Diffusion durch die Kapselwände eröffnet für alle diese Gebiete neue Möglichkeiten.

Die wirkstoffgefüllten Mikro kapseln sind in ihrer Korngröße sehr variabel. Bei kleinen Größen von einigen Mikron ist eine ideale Feinstverteilung möglich, weiterhin können derartige Mikro kapseln wie übliche Produkte mit denselben Geräten versprüht werden. Zudem ist es möglich, Kapseln verschiedener Korngröße und auch verschiedener Wandstärke und mit verschiedenen Gasdurchlässigkeiten herzustellen und anzuwenden. Es ist daraus resultierend möglich und häufig von Vorteil, abgestufte Gemische derartiger verschiedener Kapseln herzustellen. Durch eine solche

Maßnahme kann eine ideale gleichmäßige Verdunstungskurve erreicht werden.

Es ist nicht nur möglich und evtl. vorteilhaft, größere und kleinere, dickwandige und dünnwandige Kapseln mit dem gleichen Wirkstoffinhalt zu mischen, sondern auch Mikrokapseln mit verschiedenartigen Stoffinhalten. Das ist besonders dann reizvoll, wenn durch gleichzeitige Anwendung mehrerer Stoffe der Wirkungsbereich auf verschiedene Schädlinge vergrößert werden soll und insbesondere dann wenn derartige Stoffe nicht ohne weiteres aus Verträglichkeitsgründen im Originalzustand gemischt werden können.

Weiterhin ist es auch möglich und in manchen Fällen aus herstellungsmäßigen oder aus anwendungstechnischen Gründen von Vorteil, mehrere Stoffe in einer Mikrokapsel einzuschließen. Es kann sich z.B. bei der Verkapselung von zwei oder mehreren chemisch verträglichen Wirkstoffen positiv auswirken, ein inniges Gemisch von verschiedenen flüchtigen und verschieden schweren Dämpfen zu erhalten, die im Anwendungsfalle von Boden- und sonstigen Materialbegasungen universeller wirksam sind. Im allgemeinen ist zudem auch die gleichzeitige Mikroverkapselung von mehreren Stoffen billiger. Es können nicht nur mehrere Wirkstoffe mit Vorteilen in einer Kapsel eingeschlossen werden, sondern auch ein oder mehrere Hilfsstoffe. Durch die Kopplung eines allein schwer bzw. zu schwer verdunstbaren Wirkstoffes mit zu tiefem Dampfdruck mit einem die Flüchtigkeit fördernden Hilfsstoff (oberflächenspannungserniedrigendem flüchtigen Lösungsmittel usw.) kann die Palette der biologisch interessanten Stoffe erweitert werden. Es können damit Wirkstoff, die wegen ihrer zu geringen Flüchtigkeit nur als Kontaktgifte wirken, auch zu Atemgiften gemacht werden.

Es kann dem giftigen Kapselinhalt neben hochgiftigen Wirkstoffen auch eine bestimmte Menge an reaktiver Zersetzungssubstanz zugeben werden, wobei durch allmähliche Umsetzungen abgebaute, weniger warnblütertoxische Verbindungen entstehen. Bei einer Reihe von an sich sehr breit wirksamen Insektiziden, insbesondere aus der

Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffverbindungen, ist die chemische Stabilität so groß, daß bekanntlich die im Freiland in angemessenen Zeiten eintretenden Zersetzungsvorgänge nicht ausreichen, um Verseuchungen der Kreisläufe der Natur durch nicht zu mindertoxische Verbindungen abgebaute Produkte zu vermeiden. An derartigen reaktiven Hilfsstoffen kommen u.a. basische und saure Produkte in Betracht, die sich in geeigneter Auswahl mit Schädlingsbekämpfungsmitteln umsetzen. Es verdienen solche Stoffe als Reaktionspartner den Vorzug, die selbst über eine insektizide Wirksamkeit verfügen, nicht phytotoxisch sind und während langer Zeit bis zu ihrem endgültigen Umsatz mit dazu beitragen, das Wirkungsspektrum zu erhöhen. Es wurde gefunden, daß in diesem Sinne z.B. Nikotin als bewährtes Insektizid ohne eigene Rückstandsprobleme als basische Komponente zum allmählichen Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen besonders geeignet ist. Ein weiterer positiver Umstand besteht in diesem speziellen Fall darin, daß die Nikotinbase als Lösungsmittel fungiert und daß der abgespaltene Chlorwasserstoff sich zu einem insektizid wirksamen Salz umsetzt, so daß kein doppelter Wirkstoffverlust entsteht. Zur Vermeidung eines größeren Wirkstoffverlustes durch zu schnelles Einsetzen der Reaktion nach der gemeinsamen Verkapselung, ist es zur Unterbindung derselben ratsam, die Mikrokapsel bis zum Ausbringen kühl zu lagern. Durch diese Maßnahme wird die Reaktion praktisch hinreichend unterdrückt.

Es kann auch von Fall zu Fall zweckmäßig sein, mikroverkapselte Produkte mit einem oder mehreren unverkapselten Pestiziden zusammen auszubringen. Das ist z.B. dann der Fall, wenn neben einer Atemgiftwirkung auf eine zusätzliche Kontaktwirkung der losen Wirkstoffe Wert gelegt wird. Im Zusammenhang mit den erwähnten künstlichen Abbaumitteln ergeben sich unter Umständen über diese Form sehr ideale Lösungen. Es kann ein reaktiver Hilfsstoff mit relativ hoher Flüchtigkeit so mikroverkapselt werden, daß der reaktive Stoff allmählich frei wird. Der mikroverkapselte Hilfsstoff wird mit dem eigentlichen unverkapselten Wirkstoff in

loser Form und als Gemisch bzw. Suspension wie üblich ausgebracht. Die allmählich frei werdenden aktiven Hilfsstoffe führen die Zersetzung bzw. den Abbau des Pestizids zu Ende.

In der Pflanzenschutzpraxis werden bekanntlich neben dem eigentlichen Wirkstoff eine Reihe von Hilfssubstanzen (z.B. Emulgatoren, Netzmittel, Lösungsmittel, Haftmittel, Stabilisiermittel usw. verwendet, die dem Zweck dienen, das Pestizid über ein Emulsionskonzentrat, eine Pastenform u.a. in den optimalen Verteilungs- und Haftfähigkeitszustand zu bringen. Die Konfektionierung mehrerer Stoffe in freier Form war bislang eine schwierige Aufgabe, weil die oft unterschiedlichen chemischen Stabilitäten der Pestizide und ihre Verträglichkeit mit den Ausbringungstoffen berücksichtigt werden mußten. Zum Unterschied dazu können mehrere mikroverkapselte Produkte mit ähnlichen Wandmaterialien in einem Gemisch leicht mit den gleichen Zubereitungsmitteln ausgebracht werden.

Schließlich ist die Ausbringung der Mikro kapseln nicht nur mittels der bekannten Hilfsflüssigkeiten möglich. Es sind auch Anwendungen in Aerosol-Form und weiterhin durch Aufbringung auf Wände, Folienbahnen usw. zum Auslegen praktikabel.

Versuchs-Beispiel 1

- 1) Die erfinderische Anwendung eines mikroverkapselten Wirkstoffes s 1 in folgendem Beispiel, das für viele Stoffe repräsentativ ist und die Kopplung eines verkapselten Repellents mit einem unverkapselten Insektizid betrifft, erläutert:

Zur Anwendung kam als Wirkstoff 3.5.5-Trimethyl-2-cyclohexanon, eine flüssige Verbindung mit einem Dampfdruck von 0,2 Hg (20°C) und einer Verdunstungszahl von 330 (Äther = 1). Diese Verbindung wirkt, wie durch Vorversuche mit der Originalsubstanz festgestellt wurde, als Repellent auf zahlreiche Insekten, wie insbesondere auf Bienen und Gartenbauschädlinge. Die Verkapselung wurde nach dem Koazervierungsverfahren mit gehärteter Gelatine vorgenommen. Die Kapselgrößen lagen unter 15 Mikron, wobei der Wirkstoffinhalt ca. 90 % betrug. Die Gasdurchlässigkeit der Wandungen war optimal, wie in Vorversuchen durch Auslegen bestimmter Mengen auf Glasplatten und Feststellung der Gewichtsverluste und der Geruchintensität festgestellt wurde. Nach zwei Monaten (bis zum Abbruch der Versuche) konnte immer noch eine deutlich wahrnehmbare Geruchs- und Reizintensität des Stoffes festgestellt werden, die gegen Schädlinge genügend prophylaktischen Schutz bieten kann.

Ein Verdunstungsversuch, bei dem die gleiche Wirkstoffmenge in aufsaugfähigen Vermiculit gegeben wurde, ergab vergleichsweise eine Verdunstungszeit von nur drei Stunden.

Je 300 mg des mikroverkapselten Wirkstoffes wurden zur Feststellung der Verdunstungsunterschiede bei verschiedenen Temperaturen vergleichsweise unter den gleichen Bedingungen a) bei 20°C und b) bei 40°C ausgelegt.

Nach 144 Stunden Expositionszeit ergab sich bei Ergebnis: Nach 144 Stunden Expositionszeit ergab sich bei 20°C ein Wirkstoffverlust pro Stunde von 0,75 mg und bei 40°C von 0,77 mg. Trotz des relativ großen Temperaturunterschiedes ist die Differenz in der Wirkstoffabgabe erstaunlich gering.

Der Versuch hatte zum Ziel, diese mikroverkapselte Versuchssubstanz als Bienenrepellent in Mischung mit und im Vergleich zu einem bekannten bienengefährlichen Ester der Dithiophosphorsäure auf seine praktische Bewährung hin zu testen.

Der Versuch erfolgte im Rahmen sog. Zeltversuche (ca. 10 m² Innenfläche), wobei ein Bienenvolk mit drei Waben (Brut normal besetzt) auf einen Volksstandplatz von ca. 1,5 m² Fläche gestellt wurde. Die zu behandelnde Bodenfläche war mit blühender Phazelia bepflanzt. Als Vergleichssubstanz wurde eine 0,4%ige Gusathion-Lösung (600 l/ha) gewählt und als Prüfsubstanz wurde eine gleiche Lösung von 0,4 % Gusathion, die einen Zusatz von 0,4 % des verkapselten Ketons erhielt, genommen. Die Bepflanzung der blühenden Pflanze erfolgte unter gleichen Bedingungen.

Die Auszählung der toten Bienen auf der Kontrollunterlage ergab nach einer Woche Prüfdauer ein Verhältnis der Vergleichssubstanz zur Prüfungssubstanz von 100:6, was nach bisher üblicher Beurteilungspraxis als ein gutes Ergebnis anzusehen ist.

- 2) Eine Mischung bzw. Lösung von 20 % DDT (Dichlordiphenyltrichloräthan) und 80 % Reinnikotin wurde nach dem Koazervierungsverfahren mikroverkapselt. Die Mikroverkapselgrößen lagen unter 0,015 mm, zum größten Teil bei 0,010 mm, wobei der Wirkstoffinhalt ca. 90 % betrug. Ein Teil der Proben wurde bei 5°C gelagert und ein anderer Teil wurde unter praxianahe Bedingungen in Spritzbrühform auf eine Unterlage fein verteilt. Die Abbaugeschwindigkeit wurde durch die analytische Erfassung des abgespaltenen Chlorwasserstoffes verfolgt, wobei bekanntlich als Rest das minder toxische Dichlordiphenyldichloräthylen (DDE) entsteht.

Die Abbaurate bei kühler Temperatur betrug über Wochen weniger als 1 % des DDT. Die Halbwertszeit bei 20°C lag bei ca. 10 Tagen.

3) Es wurde eine Mischung in Spritzbrühform von 30 % p,p-Dichlor-diphenyltrichloräthan (DDT) und 70 % Nikotin ausgebracht. Das Nikotin wurde vorher mit Gelatine als Wandmaterial nach der Koazervierungstechnik so mikroverkapselt, daß Körnungen unter 20 Mikron entstanden und die feine Wandung gasdurchlässig blieben und das verdunstete Nikotin langsam freigegeben wurde. Nach Aufbringen dieser Spritzbrühe in praxisüblicher dünner Lage wurde festgestellt, daß die Abbau-Halbwertszeit des DDT zu p,p-Dichlordiphenyldichloräthylen (DDE) ca. 1 Monat betrug.

Patentansprüche

1. Anwendung von in pulverförmigen Polymeren synthetischen oder natürlichen Ursprungs eingeschlossenen Pflanzenschutz- und sonstigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß solche die Wirkstoffe durch die Koazervierungstechnik allseitig umhüllende Mikrokapseln verwandt werden, deren Wandungen bei der Herstellung so gasdurchlässig gemacht wurden, daß eine dosierte Wirkstoffabgabe über die Dampfphase erfolgt.
2. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische von Kapseln verschiedener Größen und/oder verschiedener Wandstärken und/oder verschiedener Wandmaterialien eingesetzt werden.
3. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anteilig beliebige Gemische von Kapseln mit verschiedenem Wirkstoffinhalt, die synergistisch oder in größerer Breite wirken, eingesetzt werden.
4. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrokapseln mit mehreren verträglichen aktiven Schädlingsbekämpfungsmitteln in gleichen Kapseln verwendet werden.
5. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrokapseln neben einem oder mehreren Wirkstoffen gleichzeitig einen oder mehrere Hilfsstoffe enthalten, die die Verdunstung der Wirkstoffe erhöhen.
6. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln neben dem Wirkstoff ein Depot von reaktiven Zersetzungssubstanzen enthalten.
7. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mikroverkapselte Wirkstoffe in Kombination mit nichtverkapselten Schädlingsbekämpfungsprodukten eingesetzt werden.

8. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mikroverkapselt Wirkstoff in Verbindung mit Hilfssubstanzen, wie Emulgatoren, Netzmittel, Haftmittel, Stabilisierungsmittel ausbracht werden.
9. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mikroverkapselte Produkte in Aerosol-Form verwendet werden.
10. Anwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mikroverkapselte Produkte auf Hilfsträgermaterialien wie z.B. Folien, Platten usw. aufgebracht und ausgelegt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS	1	230 259
"		929 824
"		975 608
"		830 429
DT-AS	1	185 154
CH-PS		289 915
CH-PS		340 371
FR-PS	1	022 969
USA-PS	2	966 440
GB-PS		599 237
"		723 627
"		700 721
BE-PS		580 261

~~Report 12.12.55~~

"Conference Report on Cotton Research and Control", Memphis, Tenn. vom 12.12.55
(9. Annual Report)

"Chemie für Labor und Betrieb" 8 (1970) S. 378

THIS PAGE BLANK (USPTO)